

公開特許公報

⑪特開昭 51- 19127

⑬公開日 昭51. (1976) 2. 16

⑫特願昭 49- 90097

⑭出願日 昭49. (1974) 8. 6

審査請求 有 (全4頁)

序内整理番号 7248 43

6516 49 6564 43

7167 49 8564 43

7167 49 7192 44

⑮日本分類

A01N 9/20

C07C121/45

C07D307/38

C07D307/70

30 F371.22

30 F371.14

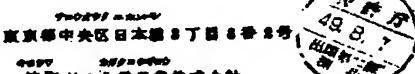
30 F371.214

16 B684

16 C51

16 C52

16 E311



5. 特許出願人

株式会社
新潟県北蒲原郡中条町猪和町2
東京都中央区日本橋3丁目8番2号

協和ガス化学工業株式会社

代表取締役 佐藤 篤 (ほか1名)

6. 代理人

東京都中央区日本橋3丁目1番5号
電力ビル 株式会社 タラレ内
電話 東京 03(571)1821(代表)
(6747)外事士 本多 駿

明細書

1. 発明の名称

工業用防腐剤

1字頭

2. 特許請求の範囲



(式中では、 $-\text{NH}-\text{C}=\text{CHCOOR}$ または $-\text{N}=\text{CH}-\text{R}'$ を表わし、Yは低級アルキル基を表わし、 R' はアルキル基、ジメチルアミノ基、置換基を有しするアリール基または置換基を有しするフリル基を表わす)で表わされる化合物を有効成分とする防腐剤に關する。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式 $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{Y}$
 $\text{NC}-\text{NH}_2$

(式中では $-\text{NH}-\text{C}=\text{CHCOOR}$ または $-\text{N}=\text{CH}-\text{R}'$ を表わし、Yは低級アルキル基を表わし、

R' はアルキル基、ジメチルアミノ基、置換基を有しするアリール基または置換基を有しするフリル基を表わす。)で表わされる化合物を有効成分とする防腐剤に關する。

本発明は、上記一般式で表わされる化合物が良好な防腐力を有し、毒性も少なく、防腐剤として有用であるという新規な知見に基づくものである。本発明の化合物は、C・H・N・Oによりなり、金属、ヘロゲン、酸素、リン等を含まないため、使用後の環境汚染の恐れがなく、又低価格になると比較的分解し易く、開放系の用途で使用しても分解を因こす心配がない。又、細菌、酵母、糸状菌のいずれに対しても防腐力を示すが、特にグラム陽性菌、酵母に対する効果が良好である。用途としては、工業用水中のスライム抑制剤、金属加工油の防腐剤、塗料の防腐防錆剤、各種資材の防腐、防錆剤として工業用等に広い用途を有する。

本発明の実施に際しては原来のままでもよく、水、アセトン、ジメチルホルムアミド等の溶媒

に導かして使用してもよく、或は、界面活性剤、その他の助剤を適用してもよい。

又、他の表面剤と併用することも有利である。本発明に使用する一般式の化合物の例として次の如きものがあげられる。

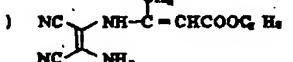
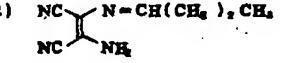
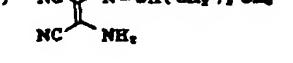
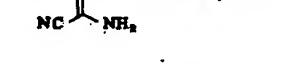
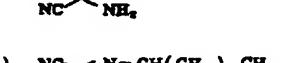
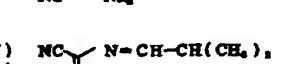


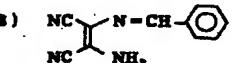
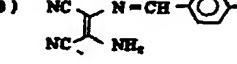
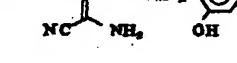
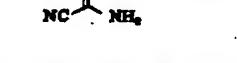
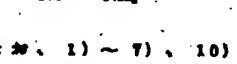
Y が $-\text{NH}-\text{C}-\text{CHCOOR}$ の場合の R としてはメチル基、エチル基、ブチル基などの低級アルキル基が挙げられ、それらの化合物が使用される。また、 Y が $-\text{N}-\text{CH}-\text{R}'$ である場合の R' としてはメチル基・ブチル基・アミノ基・オクタニル基などのアルキル基、ジメチルアミノ基、エトロ基・ヘテレン・アルコキシ基・水酸基などの中・H以外の元素を含む置換基を有する、フェニル基、トリル基、ナシリル基などのアリール基またはアルキル基、アルゴキシ基、エトロ基またはヘテレンなどの置換基を有するフッリル基があげられ、これらの化合物が使用される。これらの化合物の1部について化学構造式

特開 昭51-19127(2)

および性状を下記に示す。

化学構造式 性状

1) 	白色针晶 融点 155~156°C
2) 	白色针晶 融点 65~85°C
3) 	白色针晶 融点 66.5~85°C
4) 	白色针晶 融点 88~95°C
5) 	白色针晶 融点 179~182°C
6) 	白色针晶 融点 61~65°C
7) 	白色针晶 融点 82~7°C

8) 	黄色针晶 融点 191°C
9) 	黄色板晶 融点 257~260°C
10) 	白色针晶 融点 240~250°C
11) 	白色针晶 融点 214°C
12) 	白色针晶 融点 188~190°C
13) 	白色针晶 融点 145~150°C
14) 	白色针晶 融点 212~215°C

なお、1)～7)、10)、12)、14)は新規化合物である。これらの化合物はいずれもジアミ

ノマレオニトリルの同様体であるが、製造法の例を次に示す。

ジアミノマレオニトリル 5.4 g より 5-エトロフルフラール 7.0 g 及び 50 ml のアトラヒドランに溶解し、40°C で 60 分間搅拌した。生成する赤色沈殿をろ別して 5-エトロフルフリデンジアミノマレオニトリル 1.21 g を得る。

ジアミノマレオニトリル 6 g とアセト酢酸エチル 6.5 ml を無水塩化水素触媒を用い、エタノール 10 ml 中で 4 時間搅拌させると、これにより 5.9 g の (1-メチル-2-エトキシカルボニルビニル)ジアミノマレオニトリルを得る。

以下、実験例により本発明をさらに詳細に説明する。

実験例 1

前記 1)～14) の化合物の核磁共振スペクトルを求めた。その結果を第 1 表に示す。なお、表中の数字は東洋器業による最低発音周波数 (ppm) を示す。

第 1 表

官能名 化合物	M.p.	B.p.	E.e	A.a	P.a	A.s	P.e	T. T-1	G.e	T.e
(1)	1	1	88	88	88	88	88	10	88	88
(2)	6	6	100	100	100	880	100	100	100	66
(3)	8	8	100	100	100	100	100	88	66	10
(4)	6	10	100	100	100	100	100	100	100	100
(5)	8	8	88	88	88	88	88	88	66	88
(6)	1	1	880	880	880	100	66	88	66	66
(7)	8	8	100	100	100	880	100	100	100	100
(8)	66	10	660	660	660	660	660	880	66	880
(9)	6	8	880	880	100	880	880	100	100	100
(10)	88	6	660	660	660	660	660	880	66	880
(11)	6	6	880	880	880	880	880	100	66	66
(12)	88	88	880	880	880	880	880	100	880	880
(13)	6	6	66	100	66	100	88	100	66	100
(14)	8	8	88	100	880	880	100	100	100	880

表中の官能名とその培養条件は下記の通りである。

M.p. スタブフィロコカス・アウレアス	85°C 48時間培養 ブイヨン培地
B.p. バチルス・ズブチリス	
E.e エセリチア・ヨリ	28°C 7日間培養 グアベック培地
A.a エアロバクター・エロゲネス	
P.a シュードモナス・アルギノーラ	28°C 7日間培養 グアベック培地
A.s アスペルギルス・エガ	
P.e ベニシリウム・チトリクム	28°C 7日間培養 グアベック培地
T.e トルコブシ・ヤンデイダ	
T-1 トリコデリマ・T-1	
G.e ゲトリカム・ヤンデイダ	

実施例 2

下記の金属加工油を水で20倍に希釈し、銅
鉄の切削くずを希釈液に対し、6重量%加えて
37°Cのフランキ中に入れ、毎日8時間ずつ、
1分間70回の速さで振とうした。

7日及び21日後にとり出して腐敗の有無及び
生菌数を検査したところ成績は第2表の通り

- であつた。本発明がすぐれていることがわかる。
- (A) シミロンエP-7 (大同化学製、商品名) (対照)
例シミロンエP-7にサリチリデンジアミノ
マレオニトリルを1%添加 (本発明)
- (B) シミロンエP-7にオクチリデンジアミノ
マレオニトリルを1%添加 (本発明)
- (C) シミロンエP-7にトリスユートを1%添
加 (比較)

第 2 表

	7 日 種		21 日 種	
	状 態	生菌数	状 態	生菌数
A	腐敗良	1.7×10^6	腐敗	4.8×10^6
B	異状なし	2.8×10^6	異状なし	4.5×10^6
C	異状なし	2.9×10^6	異状なし	5.8×10^6
D	異状なし	7.6×10^6	腐敗良	8.1×10^6

④ フルフリデンジアミノマレオニトリル 0.25%
を添加し、30°Cのフランキ中に1ヶ月放置し、
変化の有無により成績を判定した。結果を第4
表に示したが、本発明の有効性が認められた。

第 3 表

組 成	4.1	4.2
ポリ酢酸ビニルエマルジョン(固形分50%)	3.0	-
ポリメタルアクリル酸エマルジョン(固形分50%)	-	3.0
炭酸カルシウム	1.0	1.0
チタン 白	2.0	2.0
タルク	1.0	1.0
25CMC水溶液	1.0	1.0
1.0%カゼイン水溶液	5	5
水	1.5	1.5

実施例 3

第3表に示す組成の2種のエマルジョンペイン
ト剤に対して、
例アリデンジアミノマレオニトリル 0.25%

第 4 表

試料	規 格	状 態
A-1	A (対 照)	腐 葉 典
	B (本発明)	変 化 な し
	C (本発明)	変 化 な し
A-2	A (対 照)	腐 葉 典
	B (本発明)	変 化 な し
	C (本発明)	変 化 な し

実験例 4

(1-メチル-2-エトキシカルボニルビニル)ジアミノマレオニトリル 1.5 部をジメチルホルムアミド 8.5 部に溶かした液滴をダンボール中古紙の製紙工程中のリフラーにおいて層水に対して 150 ppm の量を毎日 24 時間連続的に添加した場合 (A) は 10 日後もスライムの発生が確認されなかつた。

これに対し無添加の場合 (B) は 4 日後にはスライムが発生し、ドライヤーに紙切れが網発した。又、白水槽にスライムボード (よこ 80 cm,

特開 昭51-19127(4)

たて 80 cm の木片を吊り下げて 5 日後のスライム付着量を比較したところ (保シケント)、(A) 8.0 g.、(B) 1.1.0 g であり、スライム抑制に有効なことを示した。

特許出願人 清和ガス化学工業株式会社
株式会社 バーマケム・アジア
代 表 人 介護士 本 多 勝

6. 添付書類の目録

- (1) 別 本 1 遷
- (2) 明 説 書 1 遷
- (3) 委 任 状 1 遷
- (4) 通 諾 事 実 1 遷

6. 前記以外の登録者および特許出願人

(1) 登 録 者

東京都江東区富岡町 1 丁目 14-21

姓 井 広一郎

カナダガバメントラボ
横浜市神奈川区港町 1-1

姓 今 勝
名 勝 幸

(2) 特許出願人

東京都中央区日本橋人形町 8 丁目 1 号地

株式会社 バーマケム・アジア

代表取締役 佐 久 一 敏